

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА, ПЛУТОНИЯ И АМЕРИЦИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В АТМОСФЕРЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ИЛИ В ПАРАХ ВОДЫ

Аннотация

В статье рассмотрены проблемные вопросы, связанные с утилизацией радиоактивных отходов, остановленных промышленных уран-графитовых реакторов. Методом термодинамического моделирования изучено поведение урана, плутония и америция при нагревании радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа и парах воды. Термодинамические расчеты проводились с помощью программного комплекса TERRA. Термодинамическое моделирование заключалось в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом (полный термодинамический анализ). Расчетные методы основаны на вариационных принципах термодинамики. Сравнительный термодинамический анализ поведения урана, плутония и америция проводился в температурных интервалах 373–3273 К в двух разных средах. Исследуемые системы показывают, что при больших температурах опасным веществом является паробразный америций, а также соединения урана и плутония. Полученные при утилизации радиоактивного графита вещества могут стать причиной гибели людей и заражения окружающей среды.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, радионуклиды, радиоактивный реакторный графит, окисление.

Abstract

The article discusses issues connected with the utilization of radioactive waste after production stop uranium-graphite reactors. Thermodynamic modeling method applies for research the behavior of uranium, plutonium and americium when radioactive graphite heated in atmosphere of carbon dioxide and water vapor. Thermodynamic calculations were performed using the software package TERRA. Thermodynamic modeling disclosed in a thermodynamic analysis of the equilibrium state of the system as a whole (full thermodynamic analysis). Calculation methods are based on variational principles of thermodynamics. Comparative thermodynamic analysis of the behavior of uranium, plutonium and americium was conducted in the temperature ranges 373-3273 degrees Kelvin in two different environments. The research systems indicate that at high temperatures hazardous substance is vaporous americium, as well as compounds of uranium and plutonium. Ob-

tained materials from utilization of radioactive graphite can cause loss of life and environmental contamination.

Keywords: thermodynamic modeling, radionuclide's, radioactive reactor graphite oxidation.

Графит нашел широкое применение в ядерной энергетике и атомной промышленности в качестве конструкционного материала и замедлителя нейтронов.

Промышленные уран-графитовые реакторы (ПУГР) были разработаны в середине прошлого века для осуществления программы создания ядерного оружия и являются первыми в России реакторными установками канального типа. Начиная с 1948 года, были введены в эксплуатацию 13 ПУГР (всего их в мире 250), 8 из которых, предназначенные для наработки оружейного плутония, работали в проточном режиме [1].

Последующие реакторы разрабатывались в двухцелевом исполнении и позволяли, наряду с наработкой плутония, вырабатывать тепло и электроэнергию. К настоящему времени 13 ПУГР остановлены для вывода из эксплуатации. 15 апреля 2010 года была произведена остановка последнего промышленного уран-графитового реактора АДЭ-2, во исполнение приказа Генерального директора Госкорпорации «Росатом» С.В. Кириенко «Об остановке реактора АДЭ-2» №28 от 22 января 2010 года. Помимо наработки оружейного плутония, АДЭ-2 снабжал г. Железногорск теплом и электроэнергией [1].

Особенностью ПУГР является наличие большого количества облученного графита, загрязненного делящимися материалами, углеродом-14 и различными радионуклидами. Объемы облученного графита в мире, по данным МАГАТЭ составляют 260 тысяч тонн (из них 60 тысяч тонн в России). Облученный графит несет потенциальную опасность людям и окружающей природной среде, вследствие накопления в нем долгоживущих радионуклидов. Особую опасность представляет графит, облученный углеродом-14, период его полураспада составляет 5730 ± 30 лет, хлор-36 и тритий, которые при выходе в атмосферу могут вызвать глобальное загрязнение природных комплексов Земли, так как они входят в состав органических и неорганических веществ [2].

Разработанная в Министерстве по атомной энергии в 1990 году «Концепция прекращения эксплуатации промышленных реакторных установок» рассматривает три варианта захоронения: «Консервация», «Захоронение», «Ликвидация». Все варианты отличаются друг от друга количеством капитальных затрат и величинами дозовых нагрузок на персонал и сводятся к одному: реакторная установка должна быть захоронена в соответствии с требованиями по захоронению радиоактивных отходов [3].

В настоящее время наиболее перспективными способами обращения с отработанным графитовыми материалами являются сжигание и кольматаж с помощью текущих глинистых растворов [3].

В данной работе изучалось поведение радиоактивных элементов урана, плутония и америция при нагревании реакторного графита в атмосфере углекислого газа и парах воды. Поведение радиоактивных элементов не отличается от поведения их нерадиоактивных изотопов. Исследования проводили методом термодинамического моделирования.

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом (полный термодинамический анализ) [4, 5]. Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики.

Одной из наиболее развитых и эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, представляющий собой этап дальнейшего развития пакета программ ASTRA [6].

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ [7; 8].

Радиоактивные элементы, обнаруженные в образцах реакторного графита, и их химические разновидности, необходимые для термодинамического моделирования, приведены в таблице.

Нагревание радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа

Распределение урана по равновесным фазам представлено на рис. 1, а. В интервале температур 373–2273 К примерно 100 % урана находится в виде конденсированного U_3O_5 , при увеличении температуры 2273–3273 К происходит уменьшение конденсированного U_3O_5 , возрастание парообразного UO_3 до 60 % и возрастание атомарных UO_3^- до 30 %, UO_2^+ до 6 %. вследствие протекания химических реакций между конденсированными веществами и газами, такими как:



Количество долгоживущих радионуклидов в 11 тоннах графита с просыпями ОЯТ

Радионуклид	Масса радионуклидов, грамм	Тип соединения
238U	1276,6	UO, $UO_2(s)$, UO_2 , $U_3O_5(s)$, UO_3 , UO^+ , UO_2^+ , UO_3^-
236U	1,4	
235U	3,64	
239Pu	4,8	Оксиды, гидроксиды, другие соединения
240Pu	2,2	
241Pu	0,59	
242Pu	0,41	
241Am	0,95	Am, $AmO_2(s)$, $Am_2O_3(s)$
243Am	0,07	

Распределение плутония по фазам представлено на рис. 2, а. При температуре до 1873 К практически весь плутоний находится в виде конденсированного PuO_2 . При увеличении температуры до 2573 К исчезает конденсированный PuO_2 , появляется парообразный PuO_2 . Данное явление можно охарактеризовать термическим испарением конденсированных веществ.



При дальнейшем увеличении температуры, основной фазой является парообразный PuO_2 .

Распределение америция по фазам представлено на рис. 3, а. При температуре до 773 К весь америций присутствует в виде конденсированного AmO_2 . Дальнейшее увеличение температуры до 2573 К приводит к уменьшению конденсированного AmO_2 (~18 %) и увеличению конденсированного Am_2O_3 (~78 %) вследствие протекания химической реакции конденсированного вещества с газом

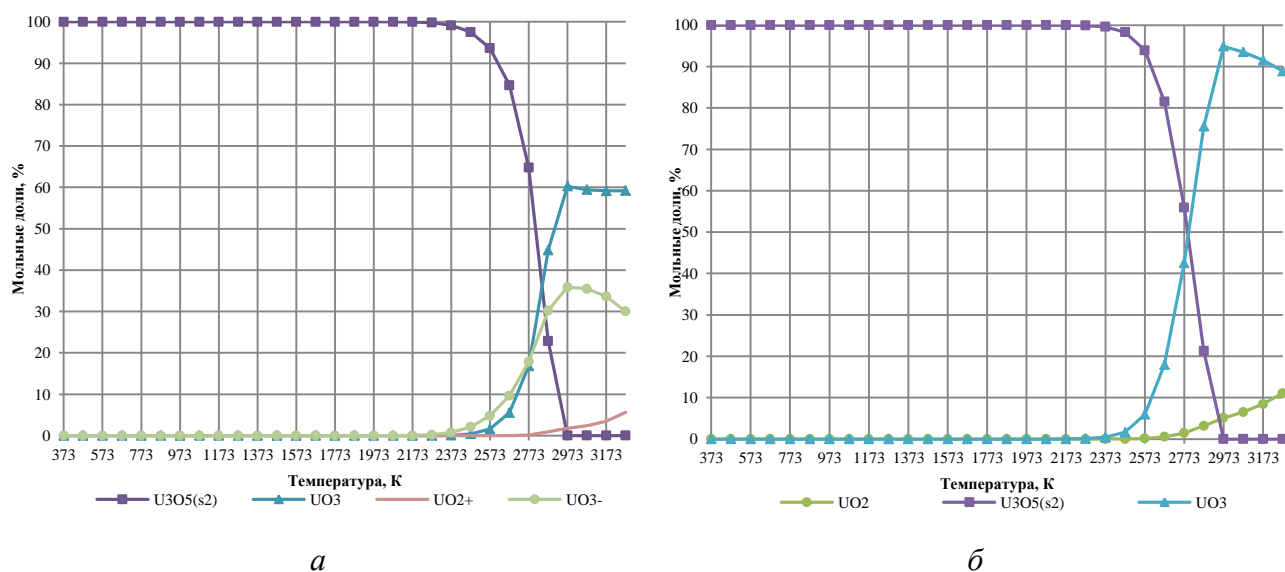
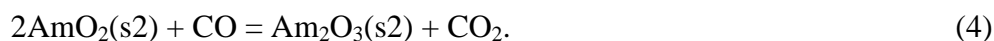


Рис. 1. Распределение урана по равновесным фазам при нагревании в атмосфере углекислого газа – *а* и парах воды – *б*

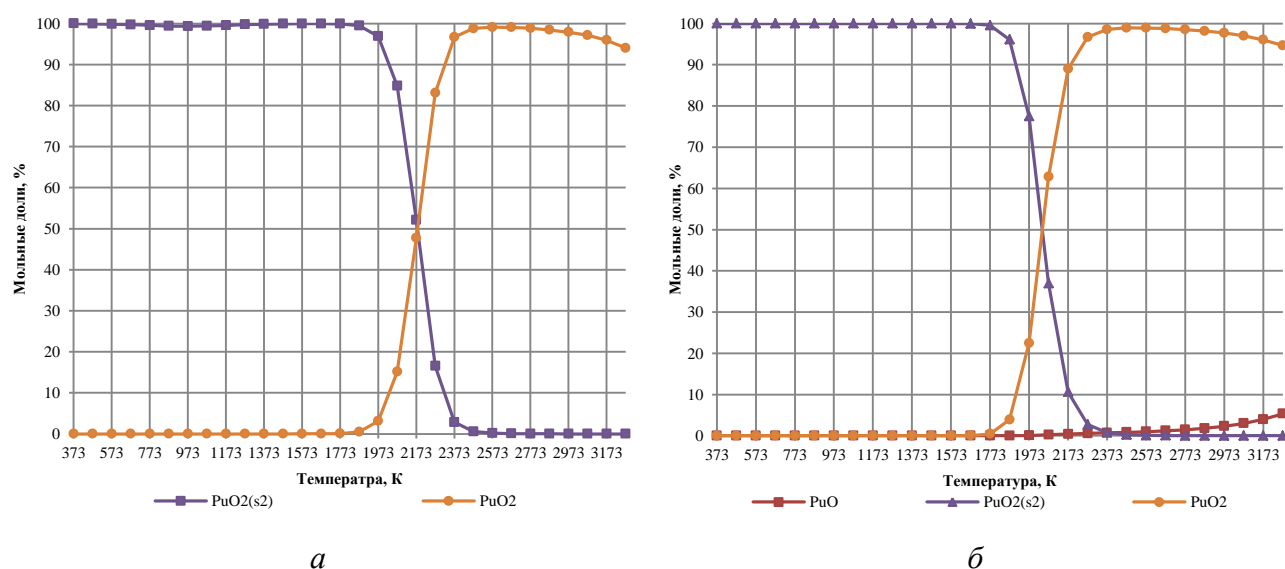


Рис. 2. Распределение плутония по равновесным фазам при нагревании в атмосфере углекислого газа – *а* и парах воды – *б*

Вследствие термического разложения конденсированного AmO_2 увеличивается содержание паров Am (~6 %).



Дальнейшее увеличение температуры до 2973 К ведет к возрастанию паров Am до 100 %, за счет уменьшения конденсированного Am_2O_3 в результате термического разложения.



В интервале температур от 3073 до 3273 К весь америций находится в виде пара.

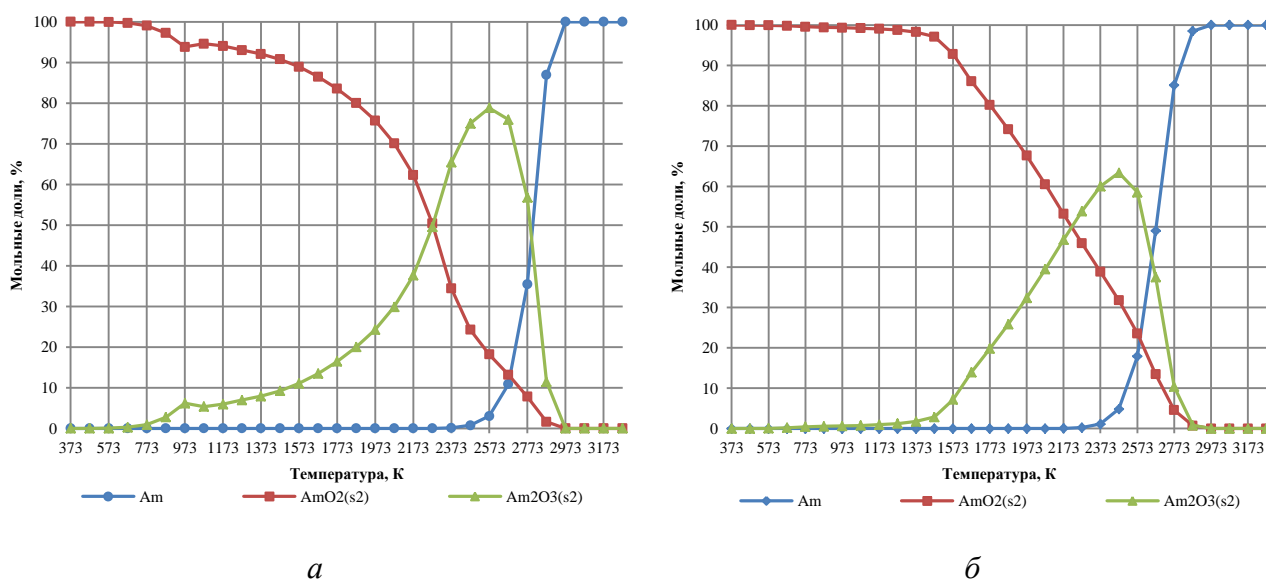


Рис. 3. Распределение америция по равновесным фазам при нагревании в атмосфере углекислого газа – *а* и парах воды – *б*

Нагревание радиоактивного графита в парах воды

Распределение урана по фазам представлено на рис. 1, *б*. При 373–2373 К примерно 100 % урана находится в виде конденсированного U_3O_5 . В условиях от 2373 до 2973 К происходит уменьшение содержания U_3O_5 (~1 %) и появление UO_3 (~94 %) вследствие химической реакции между конденсированным веществом и паром



Дальнейшее повышение температуры до 3273 К приводит к уменьшению содержания UO_3 (~88 %) и увеличению содержания UO_2 (~11 %) вследствие химической реакции протекающей между веществами в газопаровой фазе



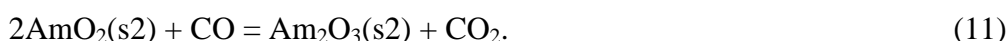
Распределение плутония по фазам представлено на рис. 2, *б*. При температуре 373–1773 К основная часть плутония (~100 %) находится в виде конденсированного PuO_2 . Рост температуры 1773–2473 К приводит к уменьшению содержания конденсированного PuO_2 (~2 %) и увеличению содержания пара PuO_2 до 98 % вследствие термического испарения конденсированного вещества.



В условиях от 2573–3273 К происходит уменьшение содержания пара PuO_2 (~94 %) и появление оксида плутония в результате химической реакции протекающей между веществами в газопаровой фазе



Распределение америция по фазам представлено на рис. 3, *б*. В условиях от 373 до 1473 К происходит плавное уменьшение содержания конденсированного AmO_2 (~97 %) и появление конденсированного Am_2O_3 (~3 %). При увеличении температуры 1473–2473 К приводит к резкому уменьшению доли конденсированного AmO_2 до 35 % и увеличению доли конденсированного Am_2O_3 до 60 % вследствие химической реакции протекающей между конденсированным веществом и газом



Дальнейший рост температуры до 2973 К ведет к уменьшению содержания конденсированного Am_2O_3 (~1 %), уменьшению содержания конденсированного AmO_2 (~1 %) и появлению пара америция (~98 %).



При дальнейшем повышении температуры до 3273 К основной фазой является пар америция.

Сравнительный анализ радиоактивных элементов при нагревании радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа и парах воды

Содержание радиоактивных элементов в газовой фазе уменьшается в атмосфере углекислого газа.

При нагревании радиоактивного графита от 373 до 2273 К основное количество урана представляет собой конденсированный U_3O_8 как в атмосфере углекислого газа так и в парах воды. При дальнейшем увеличении температуры от 2273 до 3273 К в атмосфере углекислого газа уран преобладает в соединениях в виде парообразного UO_3 и ионизированных UO_3^- , UO_2^+ . В парах воды уран преобладает в соединениях в виде парообразных UO_3 , UO_2 . Таким образом, наблюдается образование ионизированных соединений урана при нагревании радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа.

При нагревании радиоактивного графита до 1773 К основное количество плутония представляет собой конденсированный PuO_2 как в атмосфере углекислого газа, так и в парах воды. Увеличение температуры до 2474 показывает, что количество конденсированного PuO_2 в атмосфере углекислого газа превышает количество PuO_2 в парах воды, но при этом количество газообразного PuO_2 в парах воды превышает количество газообразного PuO_2 в атмосфере углекислого газа.

При нагревании радиоактивного графита до температуры 1673 К количество конденсированного AmO_2 в парах воды превышает количество конденсированного AmO_2 в атмосфере углекислого газа. Количество конденсированного Am_2O_3 в атмосфере углекислого газа превышает количество конденсированного Am_2O_3 в парах воды. При дальнейшем увеличении температуры до температуры 2373 К наблюдается преобладание количества конденсированного AmO_2 в атмосфере углекислого газа над количеством конденсированного AmO_2 в парах воды. Количество конденсированного Am_2O_3 в парах воды превышает количество конденсированного AmO_2 в атмосфере углекислого газа. Увеличение температуры до 2973 К показывает, что количество парообразного Am в парах воды превышает количество парообразного Am в атмосфере углекислого газа.

В результате проведенной работы можно сделать вывод, что при нагревании радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа и парах воды уран, плутоний и америций присутствуют в виде кислородных соединений. Исследуемые системы показывают, что при больших температурах опасным веществом является парообразный америций, а также соединения урана и плутония. Выделение опасных веществ в парах воды начинается при меньших температурах, чем в атмосфере углекислого газа. Данные результаты следует учитывать как опасные факторы при запроектных авариях графитовых атомных реакторов, а также при утилизации радиоактивного графита.

Список использованных источников

1. Василенко И. Я., Осипов В. А., Рублевский В. П. Радиоактивный углерод // Природа. 1992. № 12. 513 с.
2. Бескорованный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А. Конструкционные материалы ядерных реакторов. – М.: Энергоатомиздат, 1995. 704 с.
3. Возможность утилизации отработавших графитовых втулок реакторов сибирского химического комбината путем сжигания. // Атомная энергия. 2003. Вып. 2. С. 130–138. А. В. Бушуев, Т. Б. Алеева, Е. В. Петрова, В. Н. Зубарев, А. Г. Николаев, В. Г. Семенов, Б.Г.
4. Проблемы утилизации реакторного графита оставленных промышленных уран-графитовых реакторов / А. А. Цыганов, Е. А. Хвостов, С. Г. Комаров, А. О. Котляревский, А. О. Павлюк, И. В. Шаманин, В. Н. Нестеров // Известия Томского политехнического университета. 2007. № 2. С. 94–98.
5. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. – М.: Металлургия, 1994. 352 с.
6. Моисеев Г. К., Вяткин Г. П., Барбин Н. М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с участием ионных расплавов. – Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 2002. 116 с.

УДК 669-5

В. И. Кожемяченко, И. А. Рыбенко, С. П. Мочалов, В. П. Цымбал

ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
г. Новокузнецк, Россия

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ СОВМЕСТНОГО РАСЧЕТА КОНСТРУКТИВНЫХ И РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКТОРА- ОСЦИЛЛЯТОРА ПРОЦЕССА СЭР

Аннотация

В работе дана характеристика нового непрерывного металлургического процесса и агрегата типа СЭР, основанного на принципах синергетики. Были проведены модельные эксперименты и расчеты, направление на конкретизацию применения этих принципов при решении задачи проектирования агрегата типа СЭР заданной производительности.

Рассмотрена методика расчета режимов струйно-эмульсионного металлургического процесса, предусматривающая определение массовых соотношений расходов шихтовых материалов, физико-химических параметров состояния процесса и значений конструктивных параметров агрегатов. Поставлена и решена задача оптимизации, в результате которой рассчитываются оптимальные расходы входных потоков при заданном критерии оптимизации и ограничениях.

Приведен пример расчета конструктивных и режимных параметров реактора-осциллятора процесса СЭР заданной производительности во взаимосвязи с другими агрега-